

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-132667

(43)Date of publication of application : 20.05.1997

(51)Int.Cl.

C08J 9/28

B29C 41/12

(21)Application number : 07-317454

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.1995

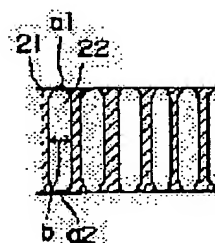
(72)Inventor : MASUDA HARUO
IKEDA HITOSHI

(54) PRODUCTION OF POROUS FILM, AND POROUS FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process whereby a porous polymer film having many through-holes can be efficiently produced and to provide a porous polymer film having many through-holes having specified shapes.

SOLUTION: This process comprises casting a polymer soln. prepd. by dissolving a polymer in a solvent on a substrate, dipping the cast soln. in a coagulating bath contg. a poor solvent for the polymer and kept at a temp. at least 50° C lower than the temp. of the substrate to form a layer comprising the polymer and the solvent, separating and drying the layer to form a polymer layer having through-holes 22, and removing both the surface layers of the polymer layer, thus giving a porous film 21 comprising a polymer film having many through-holes formed almost vertically to the surface. This porous polymer film has many through-holes formed almost vertically to the surface, and the diameters (a1 and a2) of the through-holes at both the surfaces of the film are made smaller than the diameters (b) of the holes at the central position in the thickness direction.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3499993

[Date of registration] 05.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-132667

(43)公開日 平成9年(1997)5月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/28	1 0 1		C 0 8 J 9/28	1 0 1
B 2 9 C 41/12		7310-4F	B 2 9 C 41/12	

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平7-317454

(22)出願日 平成7年(1995)11月9日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 増田 晴男

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72)発明者 池田 仁

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

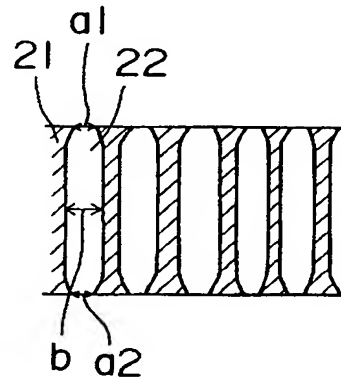
(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

(54)【発明の名称】 多孔質膜の製造方法及び多孔質膜

(57)【要約】

【課題】 多数の貫通孔を有するポリマーの多孔質膜を効率よく製造することができる多孔質膜の製造方法、及び特定の形状を有する貫通孔を多数有するポリマーの多孔質膜を提供する。

【解決手段】 ポリマーを溶媒に溶解したポリマー溶液を、支持体上に流延した後、これを該支持体の温度より50℃以上低い温度に冷却された、該ポリマーの貧溶媒からなる凝固浴に浸漬してポリマー及び貧溶媒からなる層を形成し、次いでこの層を剥離、乾燥することにより、孔を内部に有するポリマー層を形成し、そしてこのポリマー層からその両側の表面層を除去することにより、表面に対して略垂直に形成された貫通孔を多数有するポリマーフィルムとすることからなる多孔質膜の製造方法及び略垂直に形成された貫通孔を多数有するポリマーフィルムであって、フィルムの両側の表面における貫通孔の孔径が、厚さ方向の1/2厚さ位置における孔径より小さいことを特徴とする多孔質膜。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリマーを溶媒に溶解したポリマー溶液を、支持体上に流延した後、これを該支持体の温度より 50℃以上低い温度に冷却された、該ポリマーの貧溶媒からなる凝固浴に浸漬して支持体上にポリマーの凝固層を形成し、次いで、凝固層を有する支持体から凝固層を剥ぎ取って凝固浴より凝固層を取り出した後、あるいは凝固層を有する支持体を凝固浴から取り出して支持体から凝固層を剥ぎ取った後、乾燥することにより、表面に対して略垂直に形成された孔を多数内部に有するポリマー層を形成し、そしてこのポリマー層からその両側の表面層を除去することにより、表面に対して略垂直に形成された貫通孔を多数有するポリマーフィルムを得ることからなる多孔質膜の製造方法。

【請求項 2】 ポリマー溶液を流延する際の支持体の温度が 20～60℃である請求項 1 に記載の多孔質膜の製造方法。

【請求項 3】 凝固浴の貧溶媒の温度が -80～0℃である請求項 1 に記載の多孔質膜の製造方法。

【請求項 4】 該ポリマー溶液の粘度が、20℃で 100～5000 c p s である請求項 1 に記載の多孔質膜の製造方法。

【請求項 5】 該表面層の除去を、プラズマ処理により行なう請求項 1 に記載の多孔質膜の製造方法。

【請求項 6】 表面に対して略垂直に形成された貫通孔を多数有するポリマーフィルムであって、該フィルムの両側の表面における貫通孔の孔径が、厚さ方向の 1/2 厚さ位置における孔径より小さいことを特徴とする多孔質膜。

【請求項 7】 該ポリマーフィルムの厚さが、50～500 μ m であり、フィルムの 1/2 厚さ位置における貫通孔の平均孔径が 5～100 μ m であり、そしてフィルム表面の面積当たりの貫通孔の数が、50～10000 個/mm² である請求項 6 に記載の多孔質膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、精密濾過、食品の清浄化処理等に使用される分離膜、電池用セパレータ等の産業用材料、包帯、紙オムツ等の医療材料の素材、雨天用衣類、手袋等の医療用材料、孔部に薬剤を収容することができるフィルム等の製剤材料、光学材料及び電子材料に好適に使用することができる多孔質膜及び多孔質膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 多孔質膜としては、その細孔がキャピラリ状（直線の管状）、スポンジ状あるいはパイ状等の構造を有するものが知られている。このような多孔質膜を形成する材料としては、ポリマー、金属、セラミック等が使用されているが、効率良い製造が可能であることから特にポリマーが広く使用されている。

【0003】 ポリマーの多孔質膜は、例えば、ポリマーを有機溶剤に溶解した溶液をガラス板等に流延して、それを適当なゲル化液（溶媒とは相溶性を有し、ポリマーは不溶な有機溶剤、水等）に浸漬し、その際に生ずる二相分離現象を利用して微細孔を形成させる方法（相転換法）により得ることができる。得られる細孔の形状は、通常スポンジ状またはパイ状（多くの孔を有する薄層が多数積み重ねられた構造）で、貫通しているが、キャピラリ状の貫通孔（直線状の貫通孔）ではない。ポリマーとしては、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリアミドあるいはポリ弗化ビニリデンが使用されている。あるいは、高温では溶媒として機能するが、低温では非溶剤となる溶媒にポリマーを加熱溶解し、膜状に成形した後、急冷凝固させることにより（溶融急冷法）得ることができる。上記相転換法及び溶融急冷法は、「膜」（18（5）、264-270 頁、1993）に記載されている。またポリマーの多孔質膜の簡便な製法として、例えば、ポリプロピレン等のポリマーに微細な無機粉末を大量（通常、ポリマーに対して 50 体積%以上）に充填した後、押出等でフィルムを形成し、さらに一軸又は二軸方向に高倍率で延伸することにより、無機微粉末との境界面に破壊孔を形成する方法が知られている。しかしながら、ポリマーに対して無機微粉末の量が多過ぎるため、ポリマーフィルムが本来有する良好な柔軟性や高い強度等の優れた特性が損なわれるとの問題がある。

【0004】 直線状の貫通孔（キャピラリ状の貫通孔）を有するポリマーの多孔質膜としては、例えば、10 μ m 程度の厚さのポリカーボネート等のポリマーフィルムに電子線（荷電粒子）を照射して、フィルムに粒子の軌跡を形成させた後、溶剤でエッチング処理を行なうことによりその軌跡を広げて微細孔とすることにより得られる貫通孔を有するポリマーフィルム（例、Nuclepore 膜）が知られている。しかしながら、このようなポリマーフィルムは、厚膜のフィルムの形成が困難であること、更に製造が煩雑で、高度な制御が要求されとの問題がある。また、特公平 6-84448 号公報には、樹脂シートにレーザ光を照射して直線状の貫通孔を形成することにより多孔質シートを製造する方法が開示されているが、やはり上記と同様に厚膜フィルムの形成が困難、更に製造が煩雑等の問題がある。

【0005】 上述したように、ポリマーから形成される多孔質膜は、大部分スポンジ状あるいはパイ状の構造を有するものが広く製造され、使用されている。このようなスポンジ状あるいはパイ状の構造のポリマーの多孔質膜は、膜の表裏で細孔径が異なる非対称膜であるため、精密濾過に使用した場合、濾過される粒子が細孔内に入る込むため、細孔が詰まった場合に再生処理でその粒子を除去できなくなるとの欠点がある。また、このようなスポンジ状等のポリマーの多孔質膜は、部分的に孔と孔

との間に膜の薄いところが多いため傷が付き易く、従って予期に反し大きな孔が生じ易く、得られるろ液の粒度分布が広がるのが一般的である。一方、直線状の貫通孔を有するポリマーの多孔質膜は、一般に対称膜であり、精密濾過に使用した場合、表面の孔径分布が狭いので、その孔径以上の粒子は捕捉されることとなり、精度の良い濾過が可能である。また、直線状の貫通孔を有する多孔質膜は、このように膜表面で微粒子を捕捉するタイプのため、再生処理による粒子を除去は比較的容易である。しかしながら、このような多孔質膜は、前述したように製造が煩雑なので、特に精度が要求される濾過以外には余り使用されていない。

【0006】例えば、精密濾過の分野では、上記スポンジ状またはパイ状の多孔質膜が主に使用されているが、傷が付き難く、ピンホールが生じ難い等の耐久性、あるいは濾過の精度を向上させたい場合には、直線状の貫通孔を有する多孔質膜が有用であり、効率よく製造可能な直線状の貫通孔を有するポリマーの多孔質膜の出現が望まれる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、多数の直線状の貫通孔を有するポリマーの多孔質膜を効率よく製造することができる多孔質膜の製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、表面の孔径が小さい略垂直に形成された貫通孔を多数有するポリマーの多孔質膜を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリマーを溶媒に溶解したポリマー溶液を、支持体上に流延した後、これを該支持体の温度より50℃以上低い温度に冷却された、該ポリマーの貧溶媒からなる凝固浴に浸漬して支持体上にポリマーの凝固層を形成し、次いで、凝固層を有する支持体から凝固層を剥ぎ取って凝固浴より凝固層を取り出した後、あるいは凝固層を有する支持体を凝固浴から取り出して支持体から凝固層を剥ぎ取った後、乾燥することにより、表面に対して略垂直に形成された孔を多数内部に有するポリマー層を形成し、そしてこのポリマー層からその両側の表面層を除去することにより、表面に対して略垂直に形成された貫通孔を多数有するポリマーフィルムを得ることからなる多孔質膜の製造方法にある。

【0009】上記多孔質膜の製造方法の好ましい態様は、下記のとおりである。

- 1) ポリマー溶液を流延する際の支持体の温度が20～60℃である。
- 2) 凝固浴の貧溶媒の温度が-80～0℃である。
- 3) ポリマー溶液の粘度が、20℃で100～8000cps（好ましくは100～5000cps、特に200～5000cps）である。
- 4) ポリマー溶液が、ポリマーを5～30重量%の範囲

（好ましくは5～20重量%の範囲）で含有している。

5) 表面層の除去を、プラズマ処理により行なう。

6) ポリマーが、ポリスルホン、ポリウレタン、ポリ弗化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアミド又はトリアセチルセルロースである。

7) ポリマーを溶解させる溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、ジメチルアセトアミド、蟻酸、塩化メチレン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド及びジメチルホルムアミドからなる群より選ばれる少なくとも一種である。

8) 貧溶媒が、アルコール類（例、メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコール）及び水からなる群より選ばれる少なくとも一種である。

9) ポリマーフィルムの貫通孔の形状が対称型である。

10) ポリマーフィルムの厚さが、50～500μmである。

11) ポリマーフィルムの貫通孔の平均孔径（1/2層厚位置での）が5～100μmである。

12) ポリマーフィルムの貫通孔の数（フィルム表面で）が50～10000個/mm²である。

13) ポリマーフィルムの両側の表面における貫通孔の孔径が厚さ方向の1/2厚さ位置における孔径と同じか、より小さい。

【0010】上記製造法により、表面に対して略垂直に形成された貫通孔を多数有するポリマーフィルムであって、該フィルムの両側の表面における貫通孔の孔径が、厚さ方向の1/2厚さ位置における孔径より小さいことを特徴とする多孔質膜により有利に製造することができる。

【0011】上記多孔質膜の好ましい態様は、下記のとおりである。

1) ポリマーフィルムの厚さが、50～500μmである。

2) 貫通孔の平均孔径（1/2層厚位置での）が5～100μmである。

3) 貫通孔の数（フィルム表面で）が50～10000個/mm²である。

4) 貫通孔の形状が対称型である。

5) ポリマーが、ポリスルホン、ポリウレタン、ポリ弗化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアミド又はトリアセチルセルロースである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の多孔質膜の製造方法は、例えば下記のように行なうことができる。まず、ポリマーを溶媒に溶解したポリマー溶液を調製する。得られるポリマー溶液の温度は、溶液の調整時の混合操作等により一般に雰囲気温度より上昇するが、流延し易いように加温する場合もある。このポリマー溶液を、この溶液の温度とほぼ同じ温度に温められた支持体上に流延する。

【0013】上記ポリマー溶液に使用されるポリマーの例としては、ポリスルホン、ポリウレタン、ポリ弗化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアミド及びトリアセチルセルロースを挙げることができる。ポリスルホンが好ましい。上記ポリマーを溶解させる溶媒としては、ポリマーを溶解することができるものであれば特に限定なく使用することができる。このような溶媒の例としては、N-メチル-2-ピロリドン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、蟻酸、塩化メチレン、クロロホルム、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド及びジメチルホルムアミドを挙げることができる。例えば、ポリスルホンにはN-メチル-2-ピロリドンが好適であり、ポリウレタンには酢酸メチルが、ポリアミドにはジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド及びジメチルホルムアミドが、そしてトリアセチルセルロースにはジメチルアセトアミドが好適である。また、溶媒として少量の水の添加（一般に、全体の溶媒量の5重量%以下）が、細孔の形成を促進する上で好ましい。

【0014】上記ポリマー溶液は、ポリマーを5~30重量%含有していることが好ましく、特に5~20重量%である。また、ポリマー溶液の粘度は、20℃で100~8000cpsが好ましく、さらに100~5000cpsが好ましく、特に200~5000cpsが好ましい。

【0015】支持体は、上記のようにポリマー溶液とほぼ同じ温度に加熱することが好ましく、温度範囲としては20~60℃が好ましく、特に20~40℃が好ましい。加熱は、支持体への熱風、温風の付与、赤外線の付与、あるいは支持体を加熱されたロールに接触させること等により行なうことができる。支持体へのポリマー溶液の流延は、一般にエクストルージョンダイ、ドクターブレード等を用いて行なわれる。

【0016】上記支持体に流延されたポリマー溶液層は、直ちに（一般に、流延後10秒以内に）、支持体の温度より50℃以上低い温度に冷却された、上記ポリマーの貧溶媒（ポリマーがほとんどあるいは全く溶解しない液体）からなる凝固浴に浸漬される。ポリマー溶液層は、急冷されることにより、層内にフィンガーストラクチャ構造（先端部では孔径が小さく内部では孔径が大きい孔からなる構造）が形成され、細孔となる部分に溶媒が凝集する。その部分に、凝固浴内のポリマーの貧溶媒が浸入し、良溶媒と大部分置換されてフィンガーストラクチャ構造（ポリマー及び貧溶媒からなる凝固層）が完成される。ポリマー溶液層は、凝固浴には、一般に10秒~10分浸漬される。好ましくは20~60秒である。ポリマー溶液層が、上記のように容易にフィンガーストラクチャ構造を形成するためには、前記のようなポリマー含有量及び粘度を有することが特に有利である。

【0017】貧溶媒としては、ポリマーが不溶またはほ

とんど不溶な液体であればどのようなものでも使用することができるが、例えば、アルコール類（例、メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコール）及び水を挙げることができる。上記凝固浴の貧溶媒の温度は、-80~0℃が好ましく、特に-80~-20℃が好ましい。

【0018】上記凝固浴に浸漬、凝固された凝固層（ポリマー溶液の溶媒も少量含まれる）は、凝固浴中で支持体から剥ぎ取られて取り出されるか、あるいは凝固浴から取り出された後、支持体から剥離される。次いで乾燥され、表面は孔を持たない（極微細の孔を有する）が内部にフィンガーストラクチャ構造の多数の孔を有するポリマー層を形成する。上記乾燥は、一般に30~60℃で、1~60分間（好ましくは5~30分間）行なわれる。尚、乾燥する前に、凝固層を常温~30℃の水又は貧溶媒中に浸漬する等して、凝固層中の残存溶剤を除去することが好ましい。特に使用する溶媒が沸点の高い場合は効果的で好ましい。得られたポリマー層の断面の模式図を図1に示す。ポリマー層11中に、フィンガーストラクチャ構造の多数の孔（先端部では孔径が小さく内部では孔径が大きい）12が表面に略垂直に形成されている。この細孔は、表面付近には見られないが、厳密には表面付近も極めて小さい孔があり、層形成時には、ここを通して溶剤の浸入及び脱出あるいは蒸発が行なわれる。

【0019】次いで、上記表面には孔を持たないが内部にフィンガーストラクチャ構造の多数の孔を有するポリマー層（フィルム）から、その両側の孔を持たない表面層を除去する。表面層を除去する方法としては、プラズマ処理、研磨処理等を挙げることができる。プラズマ処理が好ましい。

【0020】このようにしてポリマー層から表面層を除去することにより、多数の貫通孔を有するポリマーフィルム（多孔質膜）を得ることができる。図1に示したように表面層を除去する前のポリマー層では、細孔は先端部においては孔径が小さく内部においては孔径が大きいので、先端部を残すように表面層を除去することにより本発明の多孔質膜を得ることができる。

【0021】本発明の多孔質膜の断面の模式図を図2に示す。多孔質膜21に、多数の細孔22が表面に略垂直に形成されている。多孔質膜21の表面における細孔の平均直径（孔径）a1、a2が、厚さ方向の1/2厚さ位置における平均孔径bより小さい。表面における平均孔径は、一般に、厚さ方向の1/2厚さ位置における平均孔径の0.05~0.95倍の大きさであり、用途に応じて適宜変更することができる。

【0022】表面層の除去を、ポリマー層の細孔の先端部を完全になくなるように行なうと、均一な孔径の細孔が多数形成された多孔質膜を得ることができる。このような多孔質膜の断面の模式図を図3に示す。多孔質膜3

1に、多数の細孔32が表面に略垂直に形成されている。多孔質膜21の細孔の直径(孔径)は、断面のどの位置でもほぼ同じで、この多孔質膜は、対称膜といえることができる。上記多孔質膜は、表面に対して略垂直の多数の貫通孔(細孔)が、緻密に形成されていることが分かる。このような多孔質膜(ポリマーフィルム)の厚さは、一般に10~500 μ mであり、50~500 μ mが好ましい。フィルムの1/2厚さにおける貫通孔の平均孔径が、1~100 μ mが好ましく、特に、5~100 μ mが好ましい。フィルム表面における貫通孔の数

は、50~10000個/mm²が好ましく、特に100~8000個/mm²が好ましい。図2に示した本発明の多孔質膜も同様な形状を有する。上記貫通孔の形状は、上記ポリマー溶液の組成及び粘度、支持体の温度、凝固浴の温度等により決定されるが、例えば、孔径を小さく、貫通孔の数を多くするには、ポリマー溶液の粘度を高めに、溶液及び支持体の温度は低めに、そして凝固浴の温度は高めに調整することが効果的である。

【0023】上記の小さい細孔が多数形成された多孔質膜及び前記の表面における孔径が小さい細孔が多数形成された多孔質膜は、共に所望の径以上の粒子を完全に捕捉することができるの特長を有する。さらに、濾過されない粒子が詰まる場合は細孔表面で詰まるので、再生処理でその粒子の除去は容易であり、長期にわたり目詰まりなしで使用することができるの特長がある。また厚膜のフィルムを容易に得ることができ、このようなフィルムは耐久性に優れている。あるいは、他の用途として上記フィルムの細孔に薬剤を注入し、その注入された薬剤を、必要な場所(部位)で排出する際、その排出量を表面の孔径の大きさによりコントロールすることができるので、薬剤の注入媒体として有利に利用することができる。また、このようなフィルムは、略垂直な細孔を多数有しているため、このフィルムに光を通過させ、直線光のみ取り出す光学分野の用途にも使用することができる。特に本発明の表面における孔径が小さい細孔が多数形成された多孔質膜は、濾過に使用後の再生処理が容易であり、また薬剤の注入媒体として好適である。

【0024】

【実施例】

【実施例1】ポリスルホン140重量部、N-メチル-2-ピロリドン860重量部及び水10重量部を、混合してポリスルホンを溶解してポリマー溶液を調製した(20℃における粘度:500cps)。この溶液を加熱して40℃とした。上記40℃のポリマー溶液を、40℃に加熱されたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に、150g/m²の流延量で流延し、2秒後に-50℃のメタノールの凝固浴中に60秒浸漬し、凝固浴中でPETフィルムから剥ぎ取った後、凝固浴から凝固層を取り出した。その凝固層を30℃の温水中に浸漬して脱溶剤し、次いで、60℃で30分間乾燥

して、孔を持たない(極微細孔を有する)表面層(表面付近の層)とフィンガーストラクチャ構造の内部を有するポリマー層(フィルム)を得た。この断面の電子顕微鏡写真を図4に示す(倍率:350倍)。図1に対応する構造である。

【0025】得られたポリマー層(フィルム)の両面を、酸素プラズマでエッチングして(条件:150Wで2分)、図2の構造を有する本発明の多孔質膜を得た。この断面の電子顕微鏡写真を図5に示す(倍率:350倍)。

【0026】【実施例2】実施例1において、酸素プラズマによるエッチングを実施例1で行なった時間より長い時間(1.2倍の時間)を行なった以外は実施例1と同様にして多孔質膜を得た。得られた多孔質膜の斜めからの電子顕微鏡写真を図6に、断面の電子顕微鏡写真を図7(倍率:350倍)及び図8(倍率:600倍)に示す。得られた多孔質膜は、図6~図8に示すように略均一な孔径の細孔を有する膜であった。図3は対応する構造である。

【0027】【参考例1】実施例1において、ポリマー溶液の温度を25℃とし、-50℃のメタノールの凝固浴を0℃の水の凝固浴とした以外実施例1と同様にして多孔質膜を得た。得られた多孔質膜の細孔は、断面が楕円形などの種々の形状が形成され、均一な孔径を有する略垂直のものは得られなかった。エッチング処理は行なわなかった。この断面の電子顕微鏡写真を図9に示す(倍率:350倍)。更に、10 μ mフィルタとして市販されている多孔質膜の断面の電子顕微鏡写真を図10に示す(倍率:200倍)。

【0028】上記で得られた多孔質膜の物性を下記のように測定した。

1) 平均孔径、貫通孔の数

電子顕微鏡写真を用いて測定した。

2) 空孔率

多孔質膜を貧溶媒に浸し、その増加重量により空孔率を求めた。

3) 開孔率

表面の電子顕微鏡写真を用いて算出した。

4) 比表面積

窒素吸着法による。円筒表面積に対する実表面積比を求めた。

5) 光透過率

多孔質膜の一方の表面に光を照射し、反対表面からその透過光量を測定し、照射光量と透過光量の比率を求めた。

6) 光直進性

透過光の明るさを、10cmの距離と20cmの距離で測定し、10cmの距離の明るさに対する20cmの距離の明るさの比の百分率で示した。

【0029】上記結果を下記の表1に示す。

【0030】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	参考例1
膜厚 (μm)	135	125	170
平均孔径 [1/2 厚さ] (μm) [表面]	15	15	—
貫通孔の数	1380	1450	—
空孔率 (%)	65	70	68
開孔率 (%)	20	26	—
比表面積比	3.2	3.2	—
光透過率 (%)	50	76	—
光直進性 (%)	65	72	—

【0031】【実施例3】実施例2で得られた多孔質膜と、前記図10の10 μm フィルタとして市販されている多孔質膜を用いて濾過の比較実験を行なった。図11に示す容器に、SiO₂ 粉碎粒子の5重量%水分散液200cc投入し、上部より0.5kg/cm²のエアーで加圧しながら、容器下部に取り付けられた多孔質膜（面積：1.13cm²）により濾過を行なった。

【0032】そして、ろ液に含まれる粒子の径をレーザ式粒度分布測定器で測定した。実施例2の多孔質膜（平均孔径：15 μm ）を使用した場合は、20 μm 以上の粒子は全てカットされた。一方、市販のフィルタを用いた場合は、10 μm 以上の粒子は20%存在していたが、35 μm 以上の粒子は全てカットされた。原料のSiO₂ 粉碎粒子の5重量%水分散液、実施例2の多孔質膜を使用した場合のろ液、及び市販のフィルタを用いた場合のろ液の、それぞれの粒度分布を図12に示す。

【0033】

【発明の効果】上記実施例及び参考例から明らかなように、本発明の簡便な製造方法により得られる多孔質膜は、表面に略垂直な貫通孔が多数形成されており、このような多孔質膜は、貫通孔を有する対称膜の長所である、精密濾過に使用した場合、傷が付き難く、ピンホールが生じ難いとの特徴を有する。また孔径が良く揃って、緻密に形成されているので、所望の粒径以上の媒質をほぼ完全に除去するように濾過することも可能である。さらに、上記製造方法により厚膜のフィルムも容易に得ることができ、このようなフィルムは耐久性においても更に優れている。また表面層を一部除去した本発明の表面に略垂直な貫通孔が多数形成された多孔質膜は、表面層の孔径が小さいので、濾過されない粒子が詰まる場合は特に細孔表面で詰まり易いので、再生処理によるその粒子の除去は容易であり、長期にわたり使用することができるとの利点がある。あるいは、他の用途として上記フィルムの細孔に薬剤を注入し、その注入された薬剤を、必要な場所（部位）で排出する際、その排出量を

表面の孔径の大きさによりコントロールすることができるので、薬剤の注入媒体として有利に利用することができる。またこのようなフィルムは、略垂直な細孔を多数有しているため、このフィルムに光を通過させ、直線光のみ取り出す光学分野の用途にも使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】表面は孔を持たないが内部にフィンガーストラクチャ構造の多数の孔を有するポリマー層の断面の模式図である。

【図2】本発明の多孔質膜の断面の模式図を示す。

【図3】表面層除去前のポリマー層の細孔の先端部を完全に除去した多孔質膜の断面の模式図を示す。

【図4】表面は孔を持たないが内部にフィンガーストラクチャ構造の多数の孔を有するポリマー層の断面の電子顕微鏡写真である。

【図5】本発明の多孔質膜の断面の電子顕微鏡写真を示す。

【図6】表面層除去前のポリマー層の細孔の先端部を完全に除去した多孔質膜の斜めからの電子顕微鏡写真を示す。

【図7】図6の多孔質膜の断面の電子顕微鏡写真（350倍）を示す。

【図8】図6の多孔質膜の断面の電子顕微鏡写真（600倍）を示す。

【図9】参考例1で得られた多孔質膜の断面の電子顕微鏡写真を示す。

【図10】市販の10 μm フィルタの断面の電子顕微鏡写真を示す。

【図11】実施例3の濾過試験に使用された装置の断面図を示す。

【図12】原料のSiO₂ 粉碎粒子の5重量%水分散液、実施例2の多孔質膜を使用した場合のろ液、及び市販のフィルタを用いた場合のろ液の、それぞれの粒度分布を示すグラフである。

11

12

【符号の説明】

11 ポリマー層

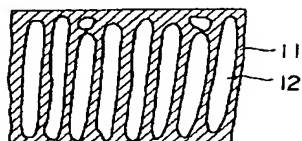
12、22、32 細孔

21、31 多孔質膜

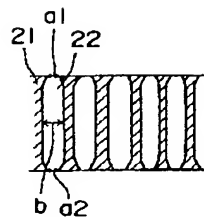
a1、a2 多孔質膜の表面における細孔の平均直径
(孔径)

b 厚さ方向の1/2厚さ位置における平均孔径

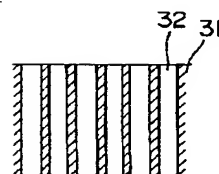
【図1】



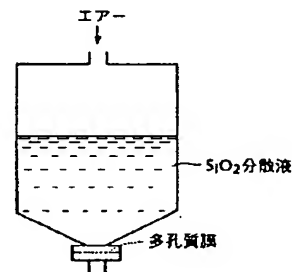
【図2】



【図3】

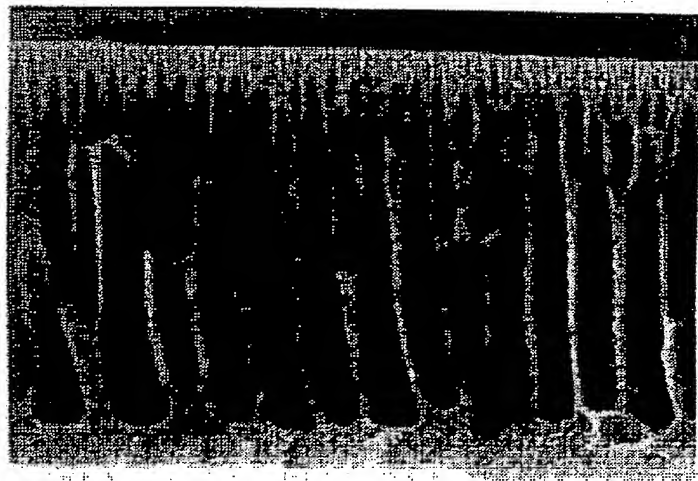


【図11】



【図4】

図面代用写真



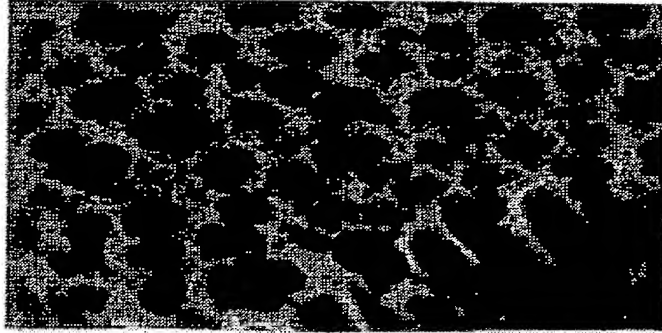
【図5】

図面代用写真



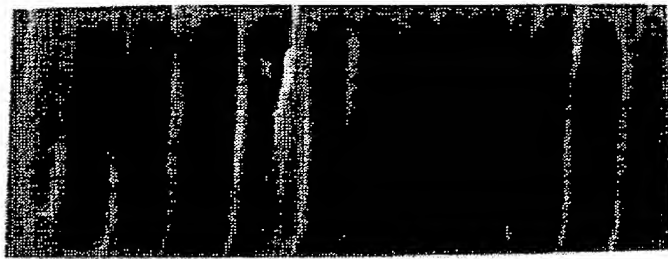
【図6】

図面代用写真



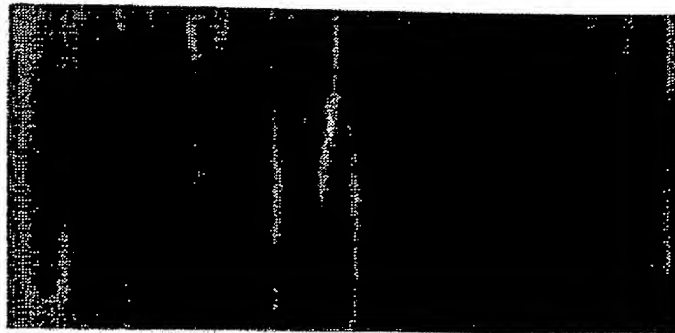
【図7】

図面代用写真



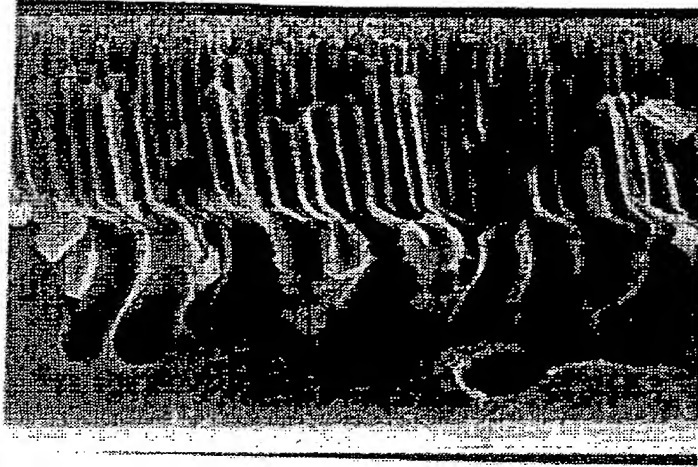
【図8】

図面代用写真



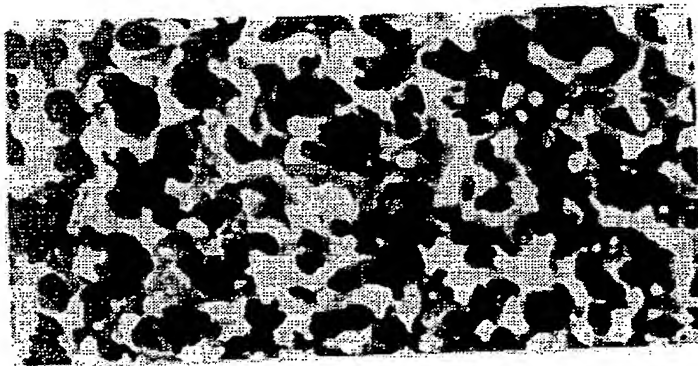
【図9】

図面代用写真

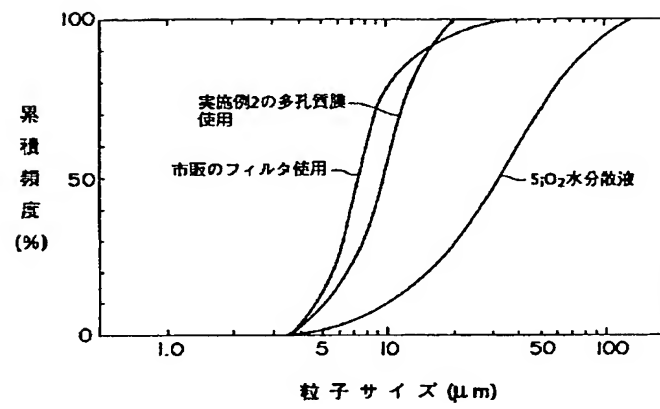


【図10】

図面代用写真



【図12】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.